

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-171981

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl⁶C 08 G 59/70
59/50
59/62
C 08 L 63/00

識別記号

F I
C 08 G 59/70
59/50
59/62
C 08 L 63/00

B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-340126

(71)出願人 000002141

住友ペークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(22)出願日 平成9年(1997)12月10日

(72)発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者 郷 錠幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者 永田 寛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

最終頁に続く

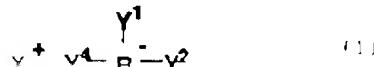
(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化性に優れていて短時間の成形でも十分に硬化させることをでき、また、常温付近での保存安定性にも優れ、保存性と硬化性を両立させた、高気、電子材料として有用な樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、および潜伏性触媒として一般式(1)で表されるような特定構造のオニウムポレート(C)を必須成分とする。

【化1】



(3)

特開平11-171981

1

[0004]

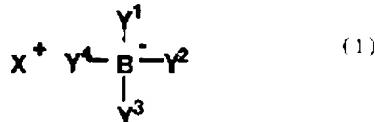
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を解決すべく鍍音検討した結果なされたもので、保存性と硬化性を両立させた、電気、電子材料として有用な樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、およびオニウムポレート(C)を必須成分とする樹脂組成物であり、該オニウムポレート(C)が、一般式(1)、一般式(2)もしくは一般式(3)で表されるものであることを特徴とする樹脂組成物である。

[0 0 0 6]

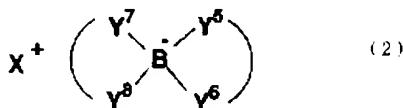
〔七八〕



式中、 X^- は、中心陽イオンが塩素陽イオンであるオニウムを表す。また、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、および Y_4 の内の少なくとも1つは、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体が、プロトンを1個放出してなる基であり、それらは同一であっても異なっていても良い。前記プロトン供与体以外の基は、芳香環もしくは複素環を有する有機基、または脂肪族基を表す。

[0007]

[152]



式中 X^- は、中心陽イオンか窒素陽イオントであるオウムを表す。また、ホウ素アニオンは、プロトンを放出し得る官能基 Y_1^- 、 Y_2^- を分子内に有するプロトン供与体 およびプロトンを放出し得る官能基 Y_3^- 、 Y_4^- を分子内に有するプロトン供与体か、各々プロトンを放出してホウ素と環を形成している。

[0008]

1431

Yi¹ Yi²

式中、 Γ_{eff} は、半導体半導素陽子に対する反応係数を表す。また、 Γ_{eff} および Γ_{eff}^2 の内部の Γ は、ともに、分子外に放出されるプロトトロンなくとも個有する、半導体半導素陽子に対する反応係数である。

Y₁およびY₂の内のプロトン供与体以外の基は、芳香環もしくは複素環を有する有機基または脂肪族基を表す。もう一方の、プロトンを放出し得る官能基Y₃、Y₄を分子内に有するプロトン供与体は、プロトンを放出してホウ素と環を形成している。

【0009】またさらに、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、およびオニウムホレート(C)を必須成分とする樹脂組成物であって、該オニウムホレート(C)は、塩素陽イオンを中心陽イオンとするオニウムカチオンと、ホウ素を中心イオンとするアニオンとからなり、ホウ素の4つの結合手Mの内の少なくとも1つは、分子外に放出し得るプロトンを2個以上有するプロトン供与体が、プロトンを2個以上放出してなる基の結合手Nの内の少なくとも1つと反応し、残りの結合手Nは他のオニウムとイオン対を形成しているホウ素と反応して、オニウムホレートが分子間結合を形成しており、分子間に寄与していないホウ素の残りの結合手Mには、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体がプロトンを1個放出してなる基、または芳香環もしくは複素環を有する有機基、または脂肪族基が結合してなることを特徴とする樹脂組成物である。

【発明の実施の形態】本発明において用いられるエポキシ樹脂(A)は、半導体封止材料や銅張り積層板の分野で使用される。当業者に公知のものであればなんら制限はない、例えば、ヒュニール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂などのフェノール樹脂や、ナフトール類などの水酸基にエビクロロヒトリルを反応させて製造するエポキシ樹脂、シンクロヘンタジエンとフェノール類の共縮合物をエポキシ化したもの、脂環式エポキシ樹脂のようにオレフィンを過酸を用いて酸化させエポキシ化したものも含まれるが、特に、1分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂及び、またはエポキシ当量が240以上上のエポキシ樹脂など、比較的低官能、低核体のエポキシ樹脂において、その良好な硬化性、保存性を発揮するので好ましい。

【0011】本発明において用いられる硬化剤(B)としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステルなどが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、エポキシ樹脂と反応し得るあら

一、精神指標

发生于十二指肠乳头炎，或胆囊炎，或胆石症，或胰腺炎。

ナトリウムとアセチル基を有する代謝物と共に複合した脂防酸のクロロヘキサンエチル抽出物をナトリウムで処理すると、ナトリウム代謝物の生成が認められた。

(4)

特開平11-171981

6

環に結合する水素原子が少なくとも1個水酸基で置換されたものであることから、この定義に該当するフェノール性水酸基を1分子内に2個以上有するものであればよい。また、後者のアミン系硬化剤としては、シアミン・フェニルメタンなどの芳香族シアミン、アニリン樹脂、ジシアニジアミト、クアニジンやその誘導体などを例示することができるが、当業者に公知のものであればなんら限定されるものではない。

〔0012〕また、本発明のオニウムホレート(C)を構成する、カチオンX⁺は、中心陽イオンが窒素陽イオンであるオニウムであれば良いが、このような窒素陽イオンとしては、非環状のアンモニウムイオン、イミニウムイオン、グアニジニウムイオン、アミンジニウムイオン、環状アンモニウムイオンである1,4-ジアゼビンクロ[2,2,2]オクタニウム、2環式アミンジニウムイオンである1,8-ジアゼビンクロ[5,4,0]ウンテセニウムや、1,5-ジアゼビンクロ[4,3,0]ノネニウム、単環のイミタゾリウムイオン、ビリシニウムイオンなどと例示できる。

〔0013〕一方、オニウムオレート(0)を構成するアニオン側のオウ素に結合する、一般式(1)における Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、一般式(3)における Y_5 、 Y_6 などの元となる、分子外に放出し得るプロトンを少なくとも1個有するプロトン供与体の例としては、酢酸、マレイン酸、安息香酸、ナフトエ酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ナフタレンジカルボン酸などのカルボン酸、フェノール、クレゾール、ナフトール、カテコール、レソルシン、シヒトロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセンなどのフェノール類、サリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸などのヒドロキカルボン酸、スクアリック酸、クロロニトリル酸などのオキシンカーボン酸類、イソシアヌル酸、フタルイミド、アセチルアセトナートなどのプロトン放出体、メタノール、エタノール、ナフタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、さらには、バニキシレンジメタノールなどのプロトン供与体の等価体や、アニリンなどのアミン類も、プロトンを供与できるならば何ら差し支えなく、それらは同一であっても異なっていても良い。

【0014】また、一般式(1)や(3)における、オウ素に結合した前記アローリン供与体以外の基は、芳香環上には複数環を有する有機基、または脂肪族基でも

1

素と環を形成するならば何ら制限はない。環の形成の容易さや安定性の点から、カテコール 隣接位に水酸基があるジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸などが例示されるが、2',2'-メチレンビス4-メチルフェノールなども環を形成するならば 本発明の技術的範囲に含まれる。

【0016】また、これらの分子内に2個以上のプロトン供与基を有するプロトン供与体は、異なる2個以上のオウ素原子と結合すれば、オニウムホレートの分子間結合を形成する。

【0017】本発明において、オニウムポリマー(C)か、エポキシ樹脂組成物に優れた硬化性と保存性を与える理由の、詳細は明らかでないが、エポキシが閉環した際の酸素アニオンに、カウンターイオンとして対をなすオニウムポリマー(C)を構成するカチオン-X⁺の構造、および硬化の開始に影響を及ぼすアニオン側のポリマーの役割か、ある特定構造の場合に、きわめて良好な性能を発揮するのであらうと推察される。また、本発明の検討過程で、エポキシ樹脂か比較的低官能のエポキシ樹脂、例えば2官能のエポキシ樹脂やエオキシ当量か240以上のエポキシ樹脂において、従来の3級アミンや3級オスマフィンに比べて、特に硬化性が優れていることが判明した。これは、3級アミンや3級オスマフィンの場合、硬化過程でエポキシに何らかの副反応が起こるため、低官能のエポキシ樹脂では、その副反応の影響が大きいいためではないかと考えられる。

【0018】また、本発明の樹脂組成物は、半導体封止材料など成形材料に通常用いられる無機充填剤や、離型剤、カップリング剤、顔料、他の硬化促進剤などを必要30に応じて配合し、混練工程を経て成形材料を調製し、あるいは、樹脂組成物を溶剤に溶解してワニス化した後、積層板の作製に通常用いられるカラスクロフなどに含浸塗布し、乾燥工程を経て得られたフリブレグを用いて、鋼箔を重ね合わせてプレス成形し、積層板を作製するために、使用することもできる。

10019

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

（2）官能基と官能基の結合による分子の構成
官能基は、分子内に有する官能基と分子外に有する官能基とに分類される。官能基は、分子内に有する官能基と分子外に有する官能基とに分類される。

日本鋼管長崎工場製造の「K-1」型
は、式(4-1)の(1)式に示す通りである。
【(4-1)】 $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot \nu$ (静度)

(5)

特開平11-171981

7

8

の熱時硬度をバーコール硬度計を用いて測定した。この数値が大きいほど硬化性が高いことを示す。

【0022】2. スパイラルフロー

EMM I-I-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、金型温度175℃、注入圧7.0 kg/cm²、硬化時間2分で測定する。スパイラルフロー(cm)は流動性のパラメーターであり、数値の大きい方が流動性が良いことを示す。

【0023】3. フロー残存率

成形材料を調製した直後のスパイラルフロー、および40℃、3日間保存した後のスパイラルフローを測定し、材料調製直後のスパイラルフロー(cm)に対する、保存後のスパイラルフロー(cm)の百分率を算出した。フロー残存率が大きいほど保存性が良いことを示す。

【0024】(実施例1) 多官能エポキシ樹脂である、日本化薬製オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN102065)6.7重量部(以下、単に部と略す)に、軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック3.3部、破碎状溶融シリカ3.00部、カルナバックス2部、式(4)で表される化合物A

3.1部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して本

*成形材料を調製した。

【0025】(実施例2) 多官能で、エポキシ当量が26.0の大日本インキ製ジンクロベンタジエン型エポキシ樹脂(HP-7200)7.1部に、軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック2.9部、球状溶融シリカ5.00部、カルナバックス2部、式(5)で表される化合物B2部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して成形材料を調製した。

【0026】(実施例3) 2官能の油化シェルエポキシ製ヒフェニル型エポキシ樹脂(YX4000H)5.2部、三井東圧化学製アラルキル変性フェノール樹脂(XL225-3L)4.8部、球状溶融シリカ8.00部、カルナバックス2部、式(6)で表される化合物C2.8部を配合し、熱ロールで90℃、5分間混練して成形材料を調製した。

【0027】(実施例4～8、比較例1～4) 表1に示した配合により、実施例1～3と同様に操作して、それぞれ成形材料を調製した。評価結果は、実施例1～3と併せて表1にまとめて示した。

【0028】

【表1】

表1(表の数字は重量部を表す)

	成形条件								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
EOCN102065 ¹⁾	6.7			6.7					6.7			
HP-7200 ²⁾		7.1			7.1		7.1				7.1	
YX4000H ³⁾			5.2			5.2		5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
フェノールノボラック ⁴⁾	3.3	2.9		3.3	2.9	2.9	2.9	2.9	3.5	2.9	2.9	2.9
XL225-3L ⁵⁾			4.8			4.8		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
破碎状溶融シリカ	3.00			3.00					3.00			
カルナバックス		500	800		500	800	500	800	500	500	500	500
化合物A 式(4)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
化合物B 式(5)		2										
化合物C 式(6)			2.8									
化合物D 式(7)				3								
化合物E 式(8)					3.2							
化合物F 式(9)						3						
化合物G 式(10)							3.5					
化合物H 式(11)								2.8				
化合物I 式(12)									3.1			
化合物J 式(13)										1		
化合物K 式(14)											1	
化合物L 式(15)												2
バーコール硬度	84	81	79	85	85	80	82	77	85	85	85	80
スパイラルフロー(cm)	83	73	50	51	75	92	78	85	87	85	79	88
40℃、3日間保存フロー(cm)	79	55	17	75	70	80	70	86	82	58	44	80
フロー残存率(%)	95	90	65	93	88	87	90	91	71	45	56	88

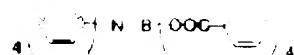
1)日本化薬製オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂

2)大日本インキ製ジンクロベンタジエン型エポキシ樹脂

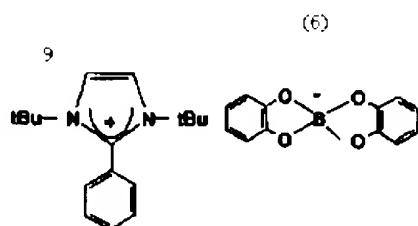
3)油化シェルエポキシ製ヒフェニル型エポキシ樹脂

4)軟化点が105℃で水酸基当量104のフェノールノボラック樹脂

5)三井東圧化学製アラルキル変性フェノール樹脂



化合物A



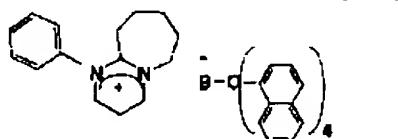
化合物 B

[0031]

特開平11-171981

10

式 (5)



化合物 C

[0032]

* * [化6]

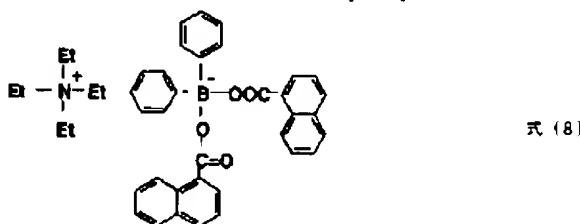
N-エチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセニウムカチオン、アニオン側ガホウ素と
ビスフェノールAがモル比1:2で各々のビスフェノールAの水酸基に由来する酸素とホウ素がすべて結合
しているボレートであるオニウムボレート

式 (7)

化合物 D

[0033]

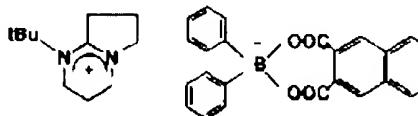
★ ★ [化8]



化合物 E

[0034]

★ ★ [化9]



化合物 F

[0035]

◆ ◆ [化10]



式 (10)

正解

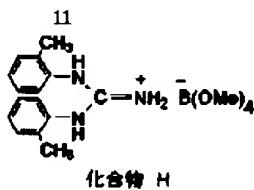
[0036]

[0037]

(7)

特開平11-171981

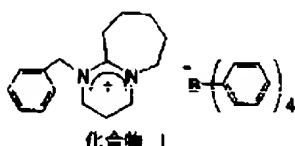
12



式(11)

[0037]

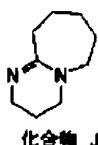
* * [化12]



式(12)

[0038]

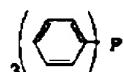
* * [化13]



式(13)

[0039]

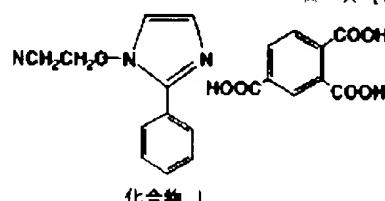
★ ★ [化14]



式(14)

[0040]

☆ ☆ [化15]



式(15)

[0041] (実施例9～10、および比較例5～7) 網張り板層板を調製し、特性評価のため、得られた層板の樹脂のガラス転移温度、およびブリブレク保存後の樹脂分のケルタイム残存率を測定し、硬化性及び保存性の評価を行なった。それそれの評価方法は、下記の通りとした。また、本実施例および比較例で新たに用いた化合物M～Kの構造は、式(16)～(17)に示した。

板上でケルタイムを測定する。アリブレクの調製直後、および40°C、3.5%RHで7日間保存した後のケルタイムを測定し、調製直後のケルタイム(秒)に対する、保存後のケルタイム(秒)の百分率を算出した。ケルタイム残存率の値が大きいほど、保存性が良いことを示す。

[0044] (実施例9) エボキシ当量92.5のビフェニルジカルボン酸ジフェニルエーテルを当量2.5の

アリブレクと、100gのアクリル樹脂を用いて、200℃熱板性測定装置にて、500°Cまでの昇温速度10°C/分で昇温速度を測定した。十分に硬化していない場合、ガラス転移温度が低いとなる。

アリブレク 500°C
アクリル樹脂 100g
昇温速度 10°C/分

アリブレクと、100gのアクリル樹脂を用いて、200℃熱板性測定装置にて、500°Cまでの昇温速度10°C/分で昇温速度を測定した。このアリブレクを用いて、厚さ1.0mmのアクリル樹脂に含浸させた後、150°C、4分間乾燥した。アリブレクを調製したときに用いたアクリル樹脂を重ねて2枚、厚さ2.0mmのアクリル樹脂を用いて、200

(8)

13

のステンレス板に挟んで 170°C 40 kg/cm² で 50 分間プレスし、厚さ 1.6 mm の両面銅張り積層板を得た。

【0045】(実施例 10 比較例 5~7) 表 2 に示した配合により、実施例 9 と同様に操作して、それぞれ両

特開平 11-171981

14

* 面銅張り積層板を調製した。評価結果は、実施例 9 の結果と併せて表 2 にまとめて示した。

【0046】

【表 2】

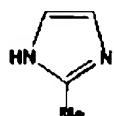
た配合により、実施例 9 と同様に操作して、それぞれ両

表 2 (表の数字は溶剤を除いた固形分重量部)

	実施例		比較例		
	9	10	5	6	7
エポキシ当量 9.25 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂	50	50	50	50	50
エポキシ当量 4.75 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂	50	50	50	50	50
ジアミノジフェニルメタン	3	3	3	3	3
ジシアンジアミド	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
化合物 B 式 (5)	2.8				
化合物 H 式 (11)		3			
化合物 M 式 (16)			0.1		
化合物 I 式 (12)				3	
化合物 N 式 (17)					2
ガラス転移温度 (°C)	146	150	125	105	106
ゲルタイム残存率 (%)	93	84	57	82	77

【0047】

※※【化 16】

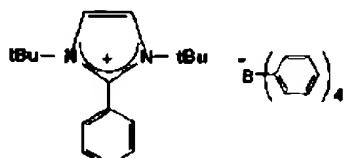


式 (16)

化合物 M

【0048】

★★【化 17】



式 (17)

化合物 N

【0049】表 1 および表 2 の結果から明らかかなように、成形材料の短時間成形におけるハーコール硬度 (表 1) およびブリブレクの短時間の積層成形におけるカラス転移温度 (表 2) は、いずれも実施例の方で全般に優れた値を示しており、本発明による樹脂組成物の硬化性が高いことが分かる。また、保存後のフロー残存率 (表 1)、およびゲルタイム残存率 (表 2) も、いずれも実施例の方で高く、保存性についても本発明による樹脂組成物の方が優れており、潜伏性触媒としてのオニウム 40

★ムホレートの効果が明白である。

【0050】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、硬化性に優れていて、短時間の成形でも十分に硬化させることでき、また、常温付近での保存安定性にも優れ、電気、電子材料用として好適に使用でき、硬化性と保存性の良好な製品が得られ、電気、電子産業分野へのメリットは大きい。

登録者: 東京ガラス

東京都品川区東品川二丁目六番六号 五社
東京ガラス株式会社

登録者: 東京ガラス

東京都品川区東品川二丁目六番六号 五社
東京ガラス株式会社